



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 43 35 628 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 35 628.1
㉑ Anmeldetag: 19. 10. 93
㉒ Offenlegungstag: 20. 4. 95

㉓ Int. Cl.⁶:
A61 K 7/13
D 06 P 3/04
C 09 B 57/00
// D06P 3/14,3/30,
3/62,3/34,3/40,3/24,
3/70,3/52,3/58,A61K
7/075

DE 43 35 628 A 1

㉔ Anmelder:
Hankel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Höffkes,
Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

㉖ Mittel zum Färben keratinhaltiger Fasern

㉗ Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 1,1-Bis-(1-hydroxy-2-oxo)-Derivaten zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel, insbesondere in Kombination mit Aminen, Phenolen und Aminosäuren.

DE 43 35 628 A 1

Beschreibung

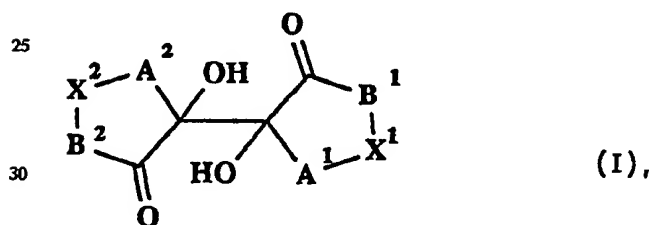
Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 1,1-Bis-(1-hydroxy-2-oxo)-Derivaten zum Färben von keratinhaltigen Fasern sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelz n, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was häufig Schädigungen der Faser zur Folge hat. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich bestimmte 1,1-Bis-(1-hydroxy-2-oxo)-Derivate auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch keineswegs prinzipiell ausgeschlossen werden.

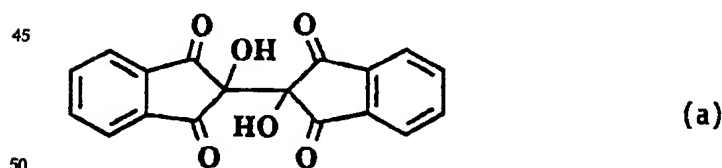
Als keratinhaltige Fasern kommen z. B. Wolle, Pelze, Felle und menschliche Haare in Betracht. Die unten näher bezeichneten Verbindungen können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I

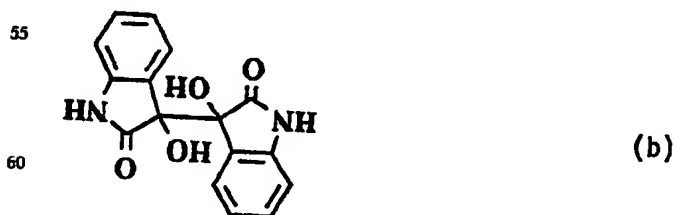


wobei A^1 und A^2 unabhängig voneinander für Methylengruppen CH_2 oder Ketogruppen $C=O$ und B^1 und B^2 unabhängig voneinander für Methylengruppen CH_2 oder Iminogruppen NR^1 und X^1 , X^2 unabhängig voneinander für die Gruppen $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, NR^2-CO- stehen, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, C_1-C_4 -Alkyl- oder C_2-C_4 -Hydroxyalkylgruppen bedeuten, wobei aber an die Methylengruppen in der Formel I Benzol- oder Pyridinringe, die gegebenenfalls mit C_1-C_4 -Alkyl-, C_1-C_4 -Alkoxy-, Nitro-, Hydroxy-, Amino-, Sulfo-, Carboxylgruppen oder Halogenatomen substituiert sind, ankondensiert sein können, zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Die Verbindungen der Formel I können dabei auch in der Hydratform vorliegen. Besonders eignen sich Hydrindantin



und Isatyd



Die Substanzen sind im Handel erhältlich.

Die Verbindungen der Formel I ergeben Nuancen im Silbergrau- und Kupfer-Bereich. Die Waschbeständigkeit der Färbungen ist überraschend hoch. Besonders brillante Färbungen im Gelb-, Braun-, Grün- und Violett-bereich mit guten Echtheitseigenschaften (Lichtechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit) werden erzielt, wenn die Verbindungen der Formel I gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, mit

einer Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Verbindung oder mit einer aromatischen Verbindung verwendet werden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I und eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, einen Stickstoff enthaltenden Heterocyclus oder eine aromatische Hydroxyverbindung sowie einen wasserhaltigen Träger.

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe sind z. B. primäre aromatische Amine wie N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -anisol, -phenethol, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 4-Methylamino-, 3,4-Dimethylamino-, 3,4-Methyldioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-6-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 2-Methyl-5-amino-6-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaminobenzol-pentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcintrihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechin-sulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyltetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methyamintrihydrochlorid.

Geeignete stickstoffhaltige Heterocyclen sind z. B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diamino-pyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Aminochinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Aminobenzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivate, z. B. 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin, sowie deren mit vorzugsweise anorganischen Säuren wie z. B. Salz- oder Schwefelsäure gebildeten Salze.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 3-Dimethylaminophenol, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methyldioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoessäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoessäure, -acetophenon, 2-, 4-Methyl-, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-, 2-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Besonders geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe sind Aminosäuren oder aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebaute Oligopeptide. Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I und mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes Oligopeptid sowie einen wasserhaltigen Träger.

Als Aminosäuren kommen alle natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren in Frage, z. B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z. B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Geeignete Oligopeptide sind alle aus natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren aufgebauten Oligopeptide. Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z. B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen.

Zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Färbemitteln eignen sich jedoch besonders diejenigen Aminosäuren oder Oligopeptide, die ausgewählt sind aus der Gruppe Tyrosin, Histidin, Lysin, Phenylalanin, Ornithin, DOPA, Arginin und Tryptophan.

In allen erfindungsgemäßen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Verbindungen der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Komponenten aus den Gruppen von Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, von stickstoffhaltigen Heterocyclen oder aromatischen Hydroxyverbindungen gemeinsam verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die erfindungsgemäßen Färbemittel in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen.

gen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Der wasserhaltige kosmetische Träger enthält üblicherweise Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nicht-ionische oder ampholytisch Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α -Olefin sulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkylglycoside, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkylphenole, an Sorbitanfettsäureester, an Fettsäurepartialglyceride und Fettsäurealkanolamide; Verdickungsmittel, z. B. Fettalkohole, Fettsäuren, Paraffinöle, Fettsäureester und andere Fettkomponenten in emulgierter Form; wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummen, z. B. Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Guar-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen und Pektin, biosynthetische Gummen, z. B. Xanthan-Gummi und Dextrane, synthetische Gummen, z. B. Agar-Agar und Algin, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, modifizierte Cellulosemoleküle, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide, z. B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon, haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche kationische Polymere, anionische Polymere, nichtionische Polymere, amphotere oder zwitterionische Polymere, Pantothersäure, Vitamine, Pflanzenextrakte oder Cholesterin, pH-Stellmittel, Komplexbildner und Parfümöle sowie Reduktionsmittel zur Stabilisierung der Inhaltsstoffe, z. B. Ascorbinsäure, schließlich können auch Farbstoffe zum Einfärben der kosmetischen Zubereitungen enthalten sein.

Außerdem kann der Zusatz von Lösungsvermittlern wie Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen-glykol, Glycerin, Ethanol, tert. Butanol, 2-Propanol oder Phenethol in Mengen von 2–50% nützlich sein.

Die Verbindungen der Formel I sowie die Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, z. B. Aminosäuren oder aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebaute Oligopeptide, die aromatischen Hydroxyverbindungen bzw. die stickstoffhaltigen Heterocyclus sind dabei in einer Menge von jeweils 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Für das Färbergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. die Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate des Kaliums, Natriums, Lithiums, Magnesiums, Calciums, Strontiums, Bariums, Mangans, Eisens, Kobalts, Kupfers, Zinks; bevorzugt sind Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat, die im gegebenen Falle in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbzubereitungen liegt zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Zum Haarefärben werden die erfindungsgemäßen Färbemittel in Form des wasserhaltigen, kosmetischen Trägers in einer Menge von 100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und dann ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarsphampoo ausgewaschen.

Die beiden reaktiven Komponenten (Verbindungen der Formel I und aminogruppenhaltige Verbindung, stickstoffhaltiger Heterocyclus bzw. aromatische Hydroxyverbindung) können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es keine Rolle spielt, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird; die Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Haare mit der Salzlösung ist möglich.

Die beiden reaktiven Komponenten können getrennt und zusammen entweder wasserfrei oder bereits in der fertigen Formulierung gelagert werden. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Dabei ist bei der trockenen Lagerung eine definierte Menge warmen (50–80°C) Wassers hinzuzufügen und eine homogene Mischung herzustellen.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

Herstellung einer Färbelösung

Es wurde eine Aufschlämmung von 10 mMol einer Verbindung der Formel I, 10 mMol einer aminogruppenhaltigen Verbindung, einer aromatischen Hydroxyverbindung bzw. eines stickstoffhaltigen Heterocyclus, 10 mMol Natriumacetat und ein Tropfen einer 20%igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 100 ml Wasser bereitet. Die Aufschlämmung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt.

In diese Färbelösung wurden bei 30°C 30 Minuten lang zu 90% ergraute, nicht vorbehandelte Menschenhaare eingebracht. Die jeweiligen Färbetemperaturen, Färbedauern, Farbnuancen und Farbtiefen sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

– : keine oder eine sehr blasse Ausfärbung

(+): schwache Intensität

+ : mittlere Intensität

+(+): mittlere bis starke Intensität

+ + : starke Intensität

+ + (+): starke bis sehr starke Intensität + + + : sehr starke Intensität

Tabelle 1

Ausfärbungen mit Hydrindantin

Aminogruppenhaltige Verbindung bzw. stickstoffhaltiger Heterocyclus

Färbenuance Farbtiefe

-----	silbergrau	(+)
p-Tolylendiamin H ₂ SO ₄	blauschwarz	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin H ₂ SO ₄	orangebraun	++
p-Aminophenol HCl	violett	++(+)
2-Aminoethyl-3-amino-6-methoxypyridin 2HCl	dunkelgelbbraun	++(+)
N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin H ₂ SO ₄	blauschwarz	+++
L-Arginin	dunkelgraurosa	++
L-Tryptophan	grau	+(+)
L-Tyrosin	hellgrau	+
L-Lysin	grauviolett	++

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65

Tabelle 2

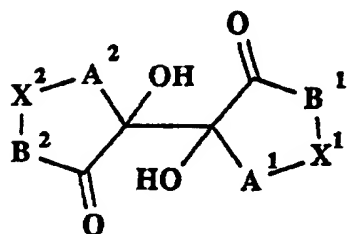
Ausfärbungen mit Isatyd

Aminogruppenhaltige Verbindung bzw. stickstoffhaltiger Heterocyclus

Färbenuance Farbtiefe

-----	blau	-
p-Toluylendiamin H ₂ SO ₄	mittelbraun	++
1,4,5,6-Tetraaminopyrimidin H ₂ SO ₄	orange	+(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan 4HCl	violettbraun	++
N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin H ₂ SO ₄	dunkelgrau	++(+)

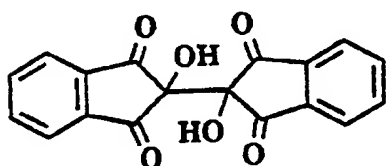
1. Verwendung von Verbindungen der Formel I



(I),

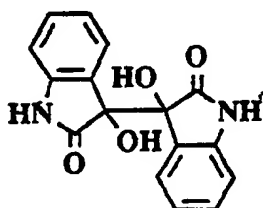
wobei A¹ und A² unabhängig voneinander für Methylengruppen CH₂ oder Ketogruppen C = O und B¹ und B² unabhängig voneinander für Methylengruppen CH₂ oder Iminogruppen NR¹ und X¹, X² unabhängig voneinander für die Gruppen —CH₂—, —CH₂—CH₂—, NR²—CO— stehen, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoffatome, C₁—C₄-Alkyl- oder C₂—C₄-Hydroxyalkylgruppen bedeuten, wobei aber an die Methylengruppen in der Formel I Benzol- oder Pyridinringe, die gegebenenfalls mit C₁—C₄-Alkyl-, C₁—C₄-Alkoxy-, Nitro-, Hydroxy-, Amino-, Sulfo-, Carboxylgruppen oder Halogenatomen substituiert sind, ankondensiert sein können, zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I Hydrindantin (a),



(a),

oder Isatyd (b),



(b),

ist.

3. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

- mindestens eine Verbindung der Formel I,
- mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, einen Stickstoff enthaltenden Heterocyclus oder eine aromatische Hydroxyverbindung
- und einen wasserhaltigen Träger.

4. Mittel nach Anspruch 3, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes Oligopeptid und einen wasserhaltigen Träger.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminosäure oder das Oligopeptid ausgewählt sind aus der Gruppe Tyrosin, Histidin, Lysin, Phenylalanin, Ornithin, DOPA, Arginin und Tryptophan.

6. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, und mindestens eine aminogruppenhaltige Verbindung, ein Stickstoff enthaltender Heterocyclus oder eine aromatische Hydroxyverbindung, in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

7. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Verbindung der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, und mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes Oligopeptid in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

- Leers ite -